

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283760

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 05-090736

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1993

(72)Inventor : YASUTOMI KEIZO

NOTO NOBUHIKO

NAKAMURA AKIO

TAKENAKA TAKUO

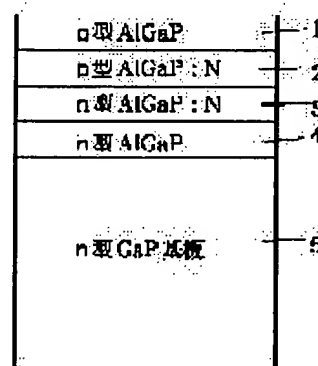
## (54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an element high in brightness and emitting a green light by doping a mixed crystal type compound semiconductor expressed by the specified formula and a specified value with nitrogen thereby forming an epitaxial layer on a compound semiconductor crystal substrate consisting of groups III and V in the periodic table.

**CONSTITUTION:** An epitaxial layer is formed on a compound semiconductor single crystal substrate consisting of groups III and V in periodic table by doping a mixed crystal type compound semiconductor expressed by  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{In}_{1-y}$  with nitrogen, by metal organic vapor deposition method, while controlling the quantity of introduction of organic aluminum compounds.

But, x and y take the values within the range of  $0 < x \leq 1$  and  $0 < y \leq 1$ .  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  taking  $y=1$  in the simplest case is grown on an n-type GaP substrate 5. An n-type AlGaP layer 4, an n-type AlGaP layer 3 doped with N, a p-type AlGaP layer 2 doped with N D, and a p-type AlGaP layer 1 are grown in order by metallic organic vapor deposition method, using trimethyl aluminum as the materials of Al, Ga, and p.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2773597

[Date of registration] 24.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283760

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)IntCl<sup>5</sup>

H01L 33/00  
21/205

識別記号

庁内整理番号

B 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-90736

(22)出願日 平成5年(1993)3月25日

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 安富 敬三

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 能登 宣彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 中村 秋夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74)代理人 弁理士 志波 邦男 (外1名)

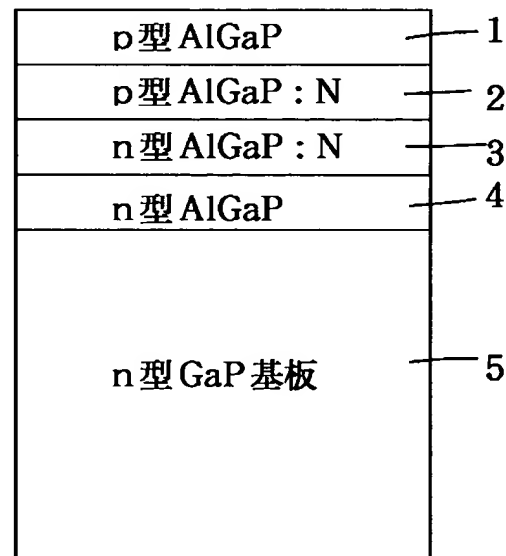
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体発光装置及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高輝度で且つ純粋な緑色発光が得られる半導体発光装置及びその製造方法を提供する。

【構成】 周期律表第III族及び第V族からなる化合物半導体単結晶基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$  (但し  $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) で表される混晶型化合物半導体に、有機アルミニウム化合物の導入量を制御しながら、有機金属気相成長法(MOVPE法)により窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層を形成する。有機アルミニウム化合物は、例えばトリメチルアルミニウム(TMAI)である。窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層は、例えば2.30eV以上のバンドギャップを有し、且つ間接遷移領域もしくはそれに近い混晶組成の混晶型化合物半導体からなる活性層である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第III族及び第V族からなる化合物半導体単結晶基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$  (但し  $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) で表される混晶型化合物半導体に窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層を形成したことを特徴とする半導体発光装置。

【請求項2】 前記窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層は、2.30 eV以上のバンドギャップを有し、且つ間接遷移領域もしくはそれに近い混晶組成を有する前記混晶型化合物半導体からなる活性層である、請求項1に記載の半導体発光装置。

【請求項3】 周期律表第III族及び第V族からなる化合物半導体単結晶基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$  (但し  $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) で表される混晶型化合物半導体に窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層を、有機アルミニウム化合物の導入量を制御しながら有機金属気相成長法(MOVPE法)により形成することを特徴とする半導体発光装置の製造方法。

【請求項4】 前記有機アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウム(TMAI)である請求項3に記載の半導体発光装置の製造方法。

【請求項5】 前記窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層は、2.30 eV以上のバンドギャップを有し、且つ間接遷移領域もしくはそれに近い混晶組成を有する前記混晶型化合物半導体からなる活性層である、請求項3又は請求項4に記載の半導体発光装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体発光装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、高輝度且つ純粋な緑色発光が得られる半導体発光装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景技術】 発光ダイオード等の半導体発光装置は、通常、半導体基板上に更に複数の半導体層を積層してpn接合を有する多層半導体基板を作製し、これを素子化することにより得られる。このうち緑色発光する半導体発光装置としては、n型GaP単結晶基板上にn型及びp型GaP層を各々一層以上順次形成し、これを素子化したものが実用化されている。

【0003】 しかし、GaPは間接遷移型のバンド構造を持っているので、pn接合を形成してもそのままでは発光効率が十分でなく、輝度が極めて小さい発光装置しか得られない。そのため、発光中心として働く等電子トラップのドーピングが発光効率の向上に有効な手段として用いられ、例えば窒素(N)をpn接合近傍のGaP層に添加してPサイトと置換させることにより、発光効率が高められている。このように窒素ドーピングされたGaP系発光装置からは、ピーク波長が567 nm前後の黄緑色の発光が得られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 GaPを用いた半導体発光装置に関しては、その研究の歴史も古く、GaP系の半導体発光装置の発光効率も材料的な限界まで高められてきている。しかし、GaPは上述したように本質的に間接遷移型のバンド構造を持っているため、十分な発光効率が得られないという問題があった。また、窒素ドーピングされたGaP系発光装置は、発光効率の向上は達成できたが、窒素の準位がGaPのバンドギャップ中にあるため、発光波長が長波長化して黄緑色となり、純粋な緑色発光が得られないという問題があった。

【0005】 そこで本発明は、高輝度で且つ純粋な緑色発光が得られる半導体発光装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、周期律表第III族及び第V族からなる化合物半導体単結晶基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$  (但し  $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) で表される混晶型化合物半導体に、有機アルミニウム化合物の導入量を制御しながら、有機金属気相成長法(MOVPE法)により窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層を形成した。前記有機アルミニウム化合物は、例えばトリメチルアルミニウム(TMAI)である。そして、窒素をドーピングしてなるエピタキシャル層が、2.30 eV以上のバンドギャップを有し、且つ間接遷移領域もしくはそれに近い混晶組成の混晶型化合物半導体からなる活性層であれば、高輝度且つ純粋な緑色を発光する活性層として使用できる。

## 【0007】

【作用】 本発明者らは、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$  (但し  $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) で表される混晶型化合物半導体に、有機アルミニウム化合物の導入量を制御すると、有機金属気相成長法(MOVPE法)により効率よく窒素をドーピングできることを見出した。そして、バンドギャップが2.30 eV以上で且つ間接遷移領域もしくはそれに近い混晶組成の $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ に窒素をドーピングしてなる活性層を形成することにより、波長が555 nmの純粋な緑色発光を得られることを見出した。すなわち本発明者らの実験によると、窒素は $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ 中でも有効な等電子トラップとして働くことが見出された。窒素を仲介した発光では、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ のバンド端発光よりも長波長化するが、バンドギャップが2.30 eV以上であれば、発光波長が純緑色領域にとどまる。しかも、その発光効率は、従来のGaP系発光装置と比較しても極めて高く、十分高い輝度が得られるものである。

【0008】 また、NH<sub>3</sub>を原料に用いて窒素ドーピングを行う場合には、有機アルミニウム化合物の存在が窒素の効率的なドーピングに寄与するものと考えられ、窒素の

ドーピング量を高くすることが可能となっている。

【0009】

【実施例】以下、本発明の半導体発光装置及びその製造方法の実施例について詳細に説明する。本実施例では、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ のうち、最も単純な $y=1$ の場合、すなわち $Al_xGa_{1-x}P$ をGaP基板上に成長する場合を例にとって説明する。

【0010】なお、 $Al_xGa_{1-x}P$ 層をGaP基板上に成長する方法は、MOVPE法を用いた。また、Al、Ga及びPの原料としては、それぞれトリメチルアルミニウム(TMAI)、トリメチルガリウム(TMGa)及びホスフィン(PH<sub>3</sub>)を用い、窒素の供給源としては、最も高純度のものが得られるNH<sub>3</sub>を用いた。さらに、n型及びp型ドーパント源としてはそれぞれセレン化水素(H<sub>2</sub>Se)及びジメチル亜鉛(DMZn)を用いた。

【0011】図1は、本発明の一実施例の半導体発光装置の概略断面図である。この発光装置は、n型GaP基板5上に、MOVPE法により、n型AlGaP層4、Nドーピングn型AlGaP層3、Nドーピングp型AlGaP層2、p型AlGaP層1を順次成長したものである。

【0012】MOVPE法で成長させる場合、例えば図2に示すような構成の成長装置を用いる。すなわち、各種のIII族有機金属元素の有機物の蒸気と気相のV族元素の水素化合物及びアンモニアとを、成長層の組成に応じて分圧及び流量を選択して得た混合ガスを反応管20に供給し、反応管20内に配置したn型GaP基板5上に所望の成長層を順次形成する。

【0013】具体的には、50 Torrの減圧下でバレル型のMOVPE成長装置により、直径50mm、結晶方位(100)のn型GaP基板5上に、V族元素とII族元素との供給量比(V/III比)が100となるように混合したガスを成長層の原料ガスとして用い、成長温度850℃、成長速度約4μm/時の成長条件でn型AlGaP層4を成長させる。続いて、上記の成長条件でNH<sub>3</sub>を流してNドーピングn型AlGaP層3を成長させる。次に、Nドーピングp型AlGaP層2、さらにp型AlGaP層1を成長させる。なお、その上にさらに酸化

防止用のp型GaP層を成長させてもよい。このようにして、図1に示す構造が得られ、これを素子化することにより発光ダイオード等の発光装置が得られる。

【0014】次に、窒素のドーピング特性について検討を行った。すなわち、NドーピングAlGaP層の成長の際に、混合ガス中のNH<sub>3</sub>の割合を種々の割合にし、他の成長条件を一定にした場合に、AlGaP層への窒素のドーピング量がどのように変化するかを調べた。

【0015】図3は、NH<sub>3</sub>の濃度とAlGaP層中の窒素濃度の関係を示す。図から分るように両者は極めて高い相関を示す。従って、AlGaP層への窒素のドーピング量はNH<sub>3</sub>の濃度により制御することが可能であることが理解できる。また、NH<sub>3</sub>濃度が各成長条件に対応する臨界濃度以下の場合には、単結晶を保ったままで窒素ドーピングが可能であることが分った。臨界濃度以上では、ウルツ鉱構造のAlNが形成されてエピタキシャル層が多結晶化する。

【0016】次に、AlGaP層の成長を種々の条件下で行い、AlGaP層中の窒素濃度がどのように変化するかを調べた。図4はその結果を示す。図において、各記号で表された測定点の成長条件はそれぞれ次頁の表1に示す通りである。

【0017】図4において、他の条件が同一のものを比較した場合、同一量のNH<sub>3</sub>を流した場合においては、混晶 $Al_xGa_{1-x}P$ の混晶比 $x$ が大きいほどAlGaP層中の窒素濃度が高くなり、効率的な窒素ドーピングが行われることが分る。つまり、NH<sub>3</sub>を原料に用いた場合は、NH<sub>3</sub>とTMAIの間でアダクト(TMAI:NH<sub>3</sub>)が形成されてそのAl-N間の化学結合がAlGaPにNをドーピングする際に重要な役割を果していると考えられる。実際、MOVPE法においてTMAIを介在させないで成長させたGaPにNをドーピングすることは非常に困難であった。

【0018】その他、効率的な窒素ドーピングを行う条件として、成長温度が高いほど、またV/III比が小さいほど良いことも図4より分る。

【0019】

【表1】

5 測定点	混晶比x	成長温度(℃)	6 V/Ⅲ比
□	0.5	800	15
▲	0.5	850	50
○	0.5	900	100
●	0.5	850	100
■	0.25	850	100

【0020】表2は、AlGaP層に窒素をドーパした本実施例の発光装置とGaP系の従来の発光装置の諸特性を比較しものである。

\*【0021】

【表2】

\*

発光装置	発光波長(nm)	外部量子効率(%)	視感効率(1m/W)
GaP	555	0.08	0.54
GaP:N	565	0.4	2.4
AlGaP:N	555	0.24	1.62

【0022】表2から分るように、発光波長は窒素をドーパしないGaP系発光装置と同じ発光波長555nmの純緑色発光が得られ、輝度の指標となる外部量子効率や視感効率は窒素をドーパしないGaP系発光装置より

大幅に向上し、窒素をドーパしたGaP系発光装置と比べてもそれほど遜色のない値が得られる。  
【0023】本実施例では $Al_xGa_{1-x}P$ をGaP基板上に成長する場合を例にとって説明したが、GaAs基板上に格子整合する $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ を成長させてもよい。また、上記実施例においては窒素の供給源として $NH_3$ を用いたが、他の窒素化合物として、例えばトリメチルアミン、ジメチルヒドラジン等を用いてもよい。さらに、エピタキシャル成長法としてMOVPE法を用いたが、その他CBE法(ガス分子線エピタキ

※シャル法)等を用いても可能と考えられる。

【0024】また、Al、Ga及びPの原料としては、それぞれトリメチルアルミニウム(TMA1)、トリメチルガリウム(TMGa)及びホスフィン( $PH_3$ )を用い、n型及びp型ドーパントとしてはそれぞれセレン化水素( $H_2Se$ )及びジメチル亜鉛(DMZn)を用いたが、これら以外の原料を用いることも可能であることは言うまでもない。

【0025】本実施例では、AlGaPのホモ接合の場合について説明したが、Nドーパn型及びp型AlGaP層2、3に隣接するn型及びp型AlGaP層1、4の混晶比を調節することによって、ヘテロ接合を利用したキャリアの閉じ込め効果を持たせることも可能である。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、高輝度で且つ純粋な緑色発光が得られる半導体発光装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の半導体発光装置を示す概略断面図である。

【図2】MOVPE法で用いる成長装置の一例を示す説明図である。

【図3】活性層の成長時に流すガス中の $\text{NH}_3$ 濃度と活

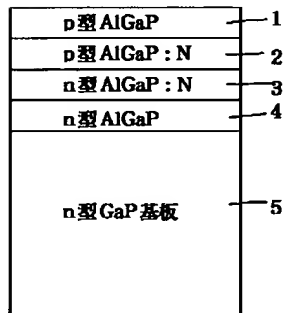
性層中の窒素濃度との関係を示す図である。

【図4】活性層の成長条件を種々変更した場合の活性層中の窒素濃度を示す図である。

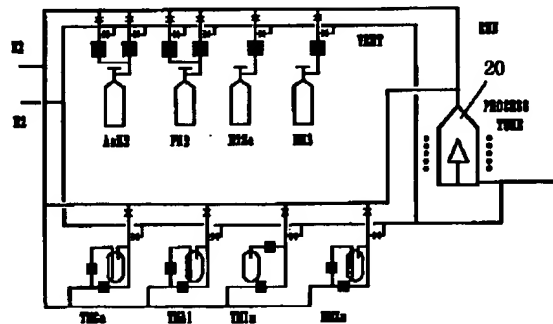
【符号の説明】

- 1 p型AlGaP
- 2 Nドーパ型AlGaP層
- 3 Nドーパn型AlGaP層
- 4 n型AlGaP層
- 5 n型GaP基板
- 10 20 反応管

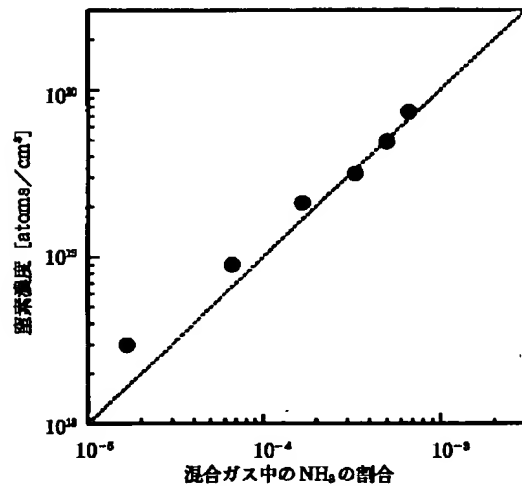
【図1】



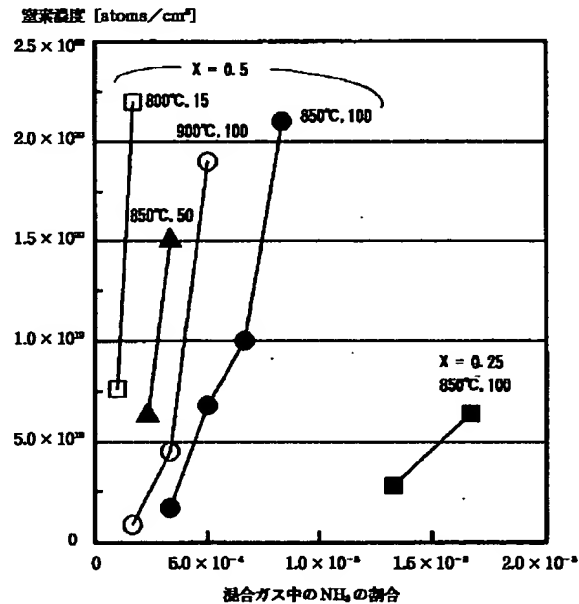
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 竹中卓夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内